

25.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-380795
[ST. 10/C]: [JP 2002-380795]

出願人
Applicant(s): 日本特殊陶業株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIFO

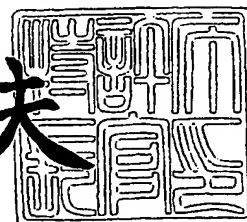
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PL098NGK

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 近藤 智紀

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 北野谷 昇治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 灘浪 紀彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 石田 昇

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 大島 崇文

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082500

【弁理士】

【氏名又は名称】 足立 勉

【電話番号】 052-231-7835

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-279679

【出願日】 平成14年 9月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007102

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトンを伝導するプロトン伝導層と、
被測定ガスの拡散を律速する拡散律速部と、
前記拡散律速部を介して、前記被測定ガス雰囲気と連通する測定室と、
前記測定室内にて、前記プロトン伝導層に接するとともに触媒を含む第 1 電極と、
前記測定室外にて、前記プロトン伝導層に接する第 2 電極及び参照電極と、
を備え、
前記第 1 電極と前記参照電極との間の電位差が所定値となるように前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に印加される電圧に基づいて、前記被測定ガス中の触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】 前記第 2 電極が前記参照電極の機能を兼ね備え、前記第 2 電極及び前記参照電極が一体となっていることを特徴とする前記請求項 1 に記載のガスセンサ。

【請求項 3】 前記第 1 電極と前記参照電極との間の前記電位差が、400 mV 以上であることを特徴とする前記請求項 1 又は 2 に記載のガスセンサ。

【請求項 4】 プロトンを伝導するプロトン伝導層と、
被測定ガスの拡散を律速する拡散律速部と、
前記拡散律速部を介して、前記被測定ガス雰囲気と連通する測定室と、
前記測定室内にて、前記プロトン伝導層に接するとともに触媒を含む第 1 電極と、
前記測定室外にて、前記プロトン伝導層に接する第 2 電極と、
を備え、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して水素又はプロトンをポンピングするとともに、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間のインピーダンスを求め、該インピーダンスに基づいて、前記被測定ガス中の触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】 プロトンを伝導するプロトン伝導層と、
被測定ガスの拡散を律速する拡散律速部と、
前記拡散律速部を介して、前記被測定ガス雰囲気と連通する測定室と、
前記測定室内にて、前記プロトン伝導層に接するとともに触媒を含む第 1 電極
と、

前記測定室外にて、前記プロトン伝導層に接する第 2 電極及び参照電極と、
を備え、

前記第 1 電極と前記参照電極との間の電位差が所定値となるように前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加する第 1 工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して水素又はプロトンをポンピングするとともに、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間のインピーダンスを求める第 2 工程と、を繰り返し、該第 2 工程にて求めた前記インピーダンスに基づいて、前記被測定ガス中の触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 6】 前記第 2 電極が前記参照電極の機能を兼ね備え、前記第 2 電極及び前記参照電極が一体となっていることを特徴とする前記請求項 5 に記載のガスセンサ。

【請求項 7】 前記第 1 電極と前記参照電極との間の前記電位差が、400 mV 以上であることを特徴とする前記請求項 5 又は 6 に記載のガスセンサ。

【請求項 8】 前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に直流電圧を印加した状態で、交流電圧を印加して前記インピーダンスを求めることを特徴とする前記請求項 4～7 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 9】 前記直流電圧が、550 mV 以上であることを特徴とする前記請求項 8 に記載のガスセンサ。

【請求項 10】 異なる周波数の交流電圧を用いて測定した前記第 1 電極と前記第 2 電極との間のインピーダンスに基づいて、前記触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とする前記請求項 4～9 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 11】 異なる周波数の交流電圧を用いて測定した前記第 1 電極と前記第 2 電極との間のインピーダンスの差に基づいて、前記触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とする前記請求項 10 に記載のガスセンサ。

【請求項 1 2】 前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に印加される電圧によって流れる電流が、限界電流であることを特徴とする前記請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 1 3】 前記限界電流の値から、前記被測定ガス中の水素濃度を求めることを特徴とする前記請求項 1 2 に記載のガスセンサ。

【請求項 1 4】 前記第 1 電極に含有されている触媒が、前記被測定ガス中の前記触媒毒ガスを吸着し、分解、解離、又は含水素物と反応させることにより、水素又はプロトンを生じさせることができる触媒であることを特徴とする前記請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 1 5】 前記触媒が、白金及び／又は金を含むことを特徴とする前記請求項 1 4 に記載のガスセンサ。

【請求項 1 6】 前記触媒毒ガスが、CO 又は含硫黄物質であることを特徴とする前記請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば燃料電池において、燃料ガス中の CO や含硫黄物質等の触媒毒ガスの濃度（特に CO 濃度）の測定、更には、燃料ガス中の水素濃度の測定に好適なガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球規模の環境悪化が問題視されるなかで、高効率でクリーンな動力源として、燃料電池の研究が盛んに行われている。その中で、低温作動、高出力密度等の利点により、自動車用や家庭用として固体高分子型燃料電池（PEFC）が期待されている。

【0003】

この燃料電池の場合、燃料ガスとして、メタノール等の改質ガスの使用が有望であるが、温度、圧力等の条件によって改質反応過程で一酸化炭素（CO）が発生するため、改質ガス中には CO が存在する場合がある。また、原料に含まれる

含硫黄物質（例えば H_2S ）が残存することがある。

【0004】

しかし、COや含硫黄物質等の特定の物質は、触媒毒として作用し、燃料電池の燃料極触媒である白金（Pt）等を被毒してしまうため、改質ガス中のCOや含硫黄物質濃度を直接検知できるガスセンサが必要になってくる。また、COや含硫黄物質等の触媒毒ガスを検知するセンサには、水素リッチの雰囲気中での測定が可能であることが求められる。

【0005】

そこで、従来より、このような水素リッチ雰囲気での測定が可能な、一酸化炭素検出装置（COセンサ）が提案されている（特許文献1参照）。この一酸化炭素検出装置は、電解質膜と、この電解質膜を挟持する2つの電極とを備え、一方の電極に被測定ガスを他方の電極に大気を導入し、2つの電極間へ所定の負荷を接続した状態における電極間の電位差からCO濃度を求めるものである。

【0006】

また、これとは別に、検出部を被測定ガス中に配置し、2つの電極間に所定の電圧を印加し、その際に流れる電流値の変化の傾きからCO濃度を求める一酸化炭素センサが提案されている（特許文献2参照）。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-327590号公報（第2頁、図1）

【特許文献2】

特開2001-099809号公報（第2頁、図1）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、通常、燃料電池の効率を良くするために、被測定ガスである燃料ガスは加圧されているが、上記特許文献1の装置においては、水素リッチの被測定ガスと酸素を含む大気とが電解質膜のみで隔てられているため、電解質膜に圧力が不均等にかかり、長期の使用においては、電解質膜が破損してしまう危険性がある。

【0009】

また、この技術では、被測定ガスが所定の圧力を越えた場合に圧力を逃がす構造を提案しているが、この場合、一時的な圧力の上昇に対しては有効であるが、常に加圧されている条件では電解質膜にかかる圧力は不均等のままである。

一方、特許文献2の技術においては、2つの電極間に流れる電流値の変化の傾きからCO濃度を求めているが、COによる電流値の変化は不可逆的であるため、ヒータを用いた回復手段が必要になり、センサ構造が複雑になるといった問題がある。

【0010】

また、この技術では、測定後の回復に時間を必要とするため、連続的に測定を行うことが困難であるという問題がある。

更に、この技術では、2つの電極間に流れる電流は、2つの電極間の抵抗に依存するため、被測定ガス中のH₂O濃度が変化すると、センサ出力である電流値の変化の傾きが変化するという性質がある。そのため、運転条件の変化等により、被測定ガス中のH₂O濃度が変化した時には、H₂O濃度の影響を受けてしまい、正確なCO濃度の測定が困難になるという問題もある。

【0011】

本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、被測定ガスが大気中に漏洩する等の装置の不具合が発生することなく、また、ヒータ等の回復手段を有することなく、可逆的且つ連続的にCO濃度等の触媒毒ガスのガス濃度を測定できるガスセンサ、更には、H₂O濃度の影響を抑制して触媒毒ガスのガス濃度を精度良く測定することができるガスセンサを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

(1) 請求項1の発明は、プロトン(H⁺)を伝導するプロトン伝導層と、被測定ガスの拡散を律速する拡散律速部と、前記拡散律速部を介して、前記被測定ガス雰囲気と連通する測定室と、前記測定室内にて、前記プロトン伝導層に接するとともに触媒を含む第1電極と、前記測定室外にて、前記プロトン伝導層に接

する第2電極及び参照電極と、を備えたガスセンサに関するものであり、特に本発明では、前記第1電極と前記参照電極との間の電位差（例えば V_s ）が所定値（例えば一定）となるように前記第1電極と前記第2電極との間に印加される電圧（例えば V_p ）に基づいて、前記被測定ガス中の触媒毒ガス（触媒を被毒するガス）の濃度を求めることを特徴とする。

【0013】

本発明では、第1電極と参照電極との間の電位差が所定値となるように、即ち、第1電極上（従って測定室内）の水素濃度（水素ガス濃度）が常に所定値（例えば一定）となるように、第1電極と第2電極との間に印加される電圧を調節している。

【0014】

よって、第1電極上の水素濃度を、例えば「 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ 」を示す（A）式に従ってCOを反応させるのに十分であるように、第1電極と参照電極との間の電位差を設定しておけば、（A）式に従ってCOが一定に反応できるようになる。

【0015】

つまり、拡散律速部を設けることで、測定室内に導入される被測定ガスの拡散を制限できるとともに、プロトン伝導層を介した測定室からの水素のポンピング（ここでは汲み出し）により、測定室内の水素濃度を低くすることができる。よって、触媒毒ガスがCOである場合には、COの H_2O によるシフト反応を示す上記（A）式に従って、COを反応させることができる。

【0016】

そして、前記第1電極と第2電極との間に印加される電圧は、COが反応して、その反応物である水素（従ってプロトン）がプロトン伝導層を介してポンピングされることにより上昇するが、反応するCOは、COの拡散が拡散律速部に制限されているためCO濃度（COガス濃度）に依存する。よって、第1電極と第2電極との間に印加される電圧の変化を検知することにより、CO濃度の測定が可能になる。

【0017】

また、触媒毒ガスによる被毒は、導入されたCO等の触媒毒ガスが、触媒（電極触媒）上に吸着して離脱しないために起こることから、本発明のように、導入されたCO等の触媒毒が、常に反応できるようにしておくことで、不可逆的な被毒を起こらなくすることができる。これにより、ヒータ等の回復の手段を必要とすることなく、可逆的に且つ連続的にCO濃度等の触媒毒ガスの濃度の測定が可能である。

【0018】

更に、本発明では、大気のような酸素を含むガスを導入する必要がなく、加圧された雰囲気中においても、センサ部（プロトン伝導層）にかかる圧力が不均等にならないため、破損し難く、長期にわたって測定が可能となる。

尚、前記触媒とは、被測定ガス中のうち、特定のガス（ここでは測定対象のCO等の触媒毒ガス、又は水素）の反応に関与する触媒である（以下同様）。

【0019】

(2) 請求項2の発明では、前記第2電極が前記参照電極の機能を兼ね備え、前記第2電極及び前記参照電極が一体となっていることを特徴とする。

本発明では、第2電極が参照電極と一体となっているので、ガスセンサの構造を単純化することができる。

【0020】

(3) 請求項3の発明では、前記第1電極と前記参照電極との間の前記電位差が、400mV以上であることを特徴とする。

本発明のように、第1電極と参照電極との間の電位差を400mV以上に設定することにより、全てのCO等の触媒毒ガスを反応させることができるので、CO等による不可逆的な被毒を起こらないようにできる。

【0021】

(4) 請求項4の発明は、プロトンを伝導するプロトン伝導層と、被測定ガスの拡散を律速する拡散律速部と、前記拡散律速部を介して、前記被測定ガス雰囲気に連通する測定室と、前記測定室内にて、前記プロトン伝導層に接するとともに触媒を含む第1電極と、前記測定室外にて、前記プロトン伝導層に接する第2電極と、を備えたガスセンサに関するものであり、特に本発明では、前記第1電

極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して水素又はプロトンポンピングするとともに、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間のインピーダンスを求め、該インピーダンスに基づいて、前記被測定ガス中の触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とする。

【0022】

本発明者らの研究により、後に実施例にて詳述する様に、触媒毒ガスの濃度は、水素又はプロトンポンピングしながら測定した第 1 電極と第 2 電極との間のインピーダンス、即ち両電極間に交流電圧を印加して得られるインピーダンスに対応していることが分かっている。従って、本発明の様に、水素又はプロトンポンピングしながら測定したインピーダンスにより、触媒毒ガスの濃度を求めることができる。

【0023】

また、拡散律速部を設け、第 1 電極と第 2 電極との間に電圧を印加して、水素又はプロトンポンピングすることで、測定室の水素濃度を低くすることができるため、例えば触媒毒ガスが CO である場合には、CO の H_2O によるシフト反応である前記 (A) 式に従って、CO が反応できる。即ち、CO を反応させるのに十分であるような第 1 電極と第 2 電極との間の電圧設定にしておけば、(A) 式に従って CO が反応でき、CO による被毒の影響を低減して、精度良く CO ガス濃度を測定できる。

【0024】

更に、本発明でも、大気のような酸素を含むガスを導入する必要がなく、加圧された雰囲気中においても、センサ部（プロトン伝導層）にかかる圧力が不均等にならないため、破損し難く、長期にわたって測定が可能となる。

その上、導入された CO 等の触媒毒が、常に反応できるようにしておくことで、不可逆的な被毒を起こらなくすることができるので、ヒータ等の回復の手段を必要とすることなく、可逆的に且つ連続的に CO 濃度等の触媒毒ガスの濃度の測定が可能である。

【0025】

(5) 請求項 5 の発明は、プロトンを伝導するプロトン伝導層と、被測定ガス

の拡散を律速する拡散律速部と、前記拡散律速部を介して、前記被測定ガス雰囲気と連通する測定室と、前記測定室内にて、前記プロトン伝導層に接するとともに触媒を含む第1電極と、前記測定室外にて、前記プロトン伝導層に接する第2電極及び参照電極と、を備えたガスセンサに関するものであり、特に本発明では、前記第1電極と前記参照電極との間の電位差が所定値となるように前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加する第1工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加して水素又はプロトンをポンピングするとともに、前記第1電極と前記第2電極との間のインピーダンスを求める第2工程と、を繰り返して、該第2工程にて求めた前記インピーダンスに基づいて、前記被測定ガス中の触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とする。

【0026】

本発明も、上述した様に、水素又はプロトンをポンピングしながら測定したインピーダンスにより、触媒毒ガスの濃度を求めることができる。

特に、本発明では、第1電極と参照電極との間の電位差が所定値（例えば一定値）となるように電圧（例えば直流電圧）を印加する第1工程と、インピーダンスを測定する工程とを繰り返すことにより、測定室の水素濃度が一定になった状態でインピーダンスを測定することができるため、ガスセンサの周囲の水素濃度が変化した場合でも、精度良く触媒毒ガスの濃度を測定することができる。

【0027】

更に、本発明でも、大気のような酸素を含むガスを導入する必要がなく、加圧された雰囲気中においても、センサ部（プロトン伝導層）にかかる圧力が不均等にならないため、破損し難く、長期にわたって測定が可能となる。

その上、導入されたCO等の触媒毒が、常に反応できるようにしておくことで、不可逆的な被毒を起こらなくすることができるので、ヒータ等の回復の手段を必要とすることなく、可逆的に且つ連続的にCO濃度等の触媒毒ガスの濃度の測定が可能である。

【0028】

(6) 請求項6の発明では、前記第2電極が前記参照電極の機能を兼ね備え、前記第2電極及び前記参照電極が一体となっていることを特徴とする。

本発明では、第2電極が参照電極と一体となっているので、ガスセンサの構造を単純化することができる。

【0029】

(7) 請求項7の発明では、前記第1電極と前記参照電極との間の前記電位差が、400mV以上であることを特徴とする。

本発明のように、第1電極と参照電極との間の電位差を400mV以上に設定することにより、全てのCO等の触媒毒ガスを反応させることができるので、CO等による不可逆的な被毒を起らないようにできる。

【0030】

(8) 請求項8の発明では、前記第1電極と前記第2電極との間に直流電圧を印加した状態で、交流電圧を印加して前記インピーダンスを求めることを特徴とする。

本発明は、第1電極と第2電極との間に印加する電圧（電源）の種類を例示したものである。つまり、第1電極と第2電極との間に直流電圧を印加することにより、水素やプロトンのポンピングを行うことができ、また、両電極間に交流電圧を印加してインピーダンスを測定することにより、触媒毒ガスの濃度を求めることができる。

【0031】

(9) 請求項9の発明では、前記直流電圧が、550mV以上であることを特徴とする。

本発明のように、第1電極と第2電極との間に550mV以上の直流電圧を印加することにより、水素又はプロトンのポンピングを促進して、測定室内の水素濃度を十分に低くすることができる。これにより、精度良く触媒毒ガス（例えばCOガス）の濃度を測定することができる。

【0032】

(10) 請求項10の発明では、異なる周波数の交流電圧を用いて測定した前記第1電極と前記第2電極との間のインピーダンスに基づいて、前記触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とする。

第1電極と第2電極との間のインピーダンスは、触媒毒ガス以外のガス（例え

ば H_2O)や温度等によっても変化する。従って、第1電極と第2電極との間のインピーダンスは、触媒毒ガスにより変化するインピーダンス Z_1 とその他の成分(例えば H_2O)の影響によるインピーダンス Z_2 との和で示される。

【0033】

ここで、両電極間に印加する交流電圧の周波数により、測定できるインピーダンスが異なる。例えば1Hzの低周波数の場合には、主として両インピーダンス $Z_1 + Z_2$ が測定できるが、5kHzの高周波数の場合は、主として一方のインピーダンス Z_2 のみが測定できる。

【0034】

従って、例えば低周波数におけるインピーダンス $Z_1 + Z_2$ と高周波数におけるインピーダンス Z_2 との差から、触媒毒ガスの濃度のみに対応するインピーダンス Z_1 を求めるようにして、異なる周波数で交流電圧を印加した際に測定したインピーダンスに基づいて、 H_2O 等による外乱を排除して、精度良く触媒毒ガスの濃度を求めることができる。

【0035】

しかも、燃料電池のシステムにおいては、運転条件によって H_2O 濃度は変化し、よって、インピーダンスは変化してしまうため、上述した外乱を排除する補正(H_2O 補正)を行うことが好ましい。

(11)請求項11の発明では、異なる周波数の交流電圧を用いて測定した前記第1電極と前記第2電極との間のインピーダンスの差に基づいて、前記触媒毒ガスの濃度を求めることを特徴とする。

【0036】

本発明は、上述した H_2O 等による外乱を排除する補正を例示したものであり、上述した様に、異なる周波数の交流電圧を用いて測定したインピーダンス間の差をとることにより、精度良く触媒ガスの濃度を検出することができる。

(12)請求項12の発明では、前記第1電極と前記第2電極との間に印加される電圧によって流れる電流が、限界電流であることを特徴とする。

【0037】

本発明では、限界電流まで水素をポンピングすることによって、第1電極上の

水素濃度をより低くすることができるので、上記 (A) 式の反応をより安定して起こすことができる。これにより、触媒毒ガスのガス濃度を、安定して精度良く測定することができる。

【0038】

尚、本発明において電圧を順次増加するように印加した場合に、ある値まで上昇して上限となる電流を、限界電流と称する。

ここで、両電極間に印加する電圧が交流電圧の場合には、変化する電流値の 1 周期の平均電流を限界電流とする。

【0039】

(13) 請求項 13 の発明では、前記限界電流の値から、前記被測定ガス中の水素濃度を求めることを特徴とする。

水素濃度により上述した限界電流値が異なるので、限界電流値から水素濃度を測定することができる。

【0040】

つまり、第 1 電極と第 2 電極との間に電圧を印加すると、第 1 電極上で水素はプロトンに解離され、プロトンは、プロトン伝導層を介して第 2 電極側へ汲み出され、再び水素となって被測定ガス雰囲気中に拡散する。その時、第 1 電極と第 2 電極との間に流れる電流値 (限界電流値) は、水素濃度に比例するため、その電流値を測定することにより、水素濃度の測定が可能になる。

【0041】

(14) 請求項 14 の発明では、前記第 1 電極に含有されている触媒が、前記被測定ガス中の前記触媒毒ガスを吸着し、分解、解離、又は含水素物と反応させることにより、水素又はプロトンを生じさせることができる触媒であることを特徴とする。

【0042】

本発明は、触媒を例示したものである。つまり、このような触媒を用いることで、CO 等の触媒毒ガスを例えば上記 (A) 式のように反応させることができ、これにより、CO 等による不可逆的な被毒を起こらないようにできる。

(15) 請求項 15 の発明では、前記触媒が、白金及び／又は金を含むことを

特徴とする。

【0043】

本発明は触媒を例示したものである。つまり、触媒として白金や金を用いることにより、高いセンサ感度を得ることができ、このうち、金を用いると、特にセンサ感度が高く好適である。

(16) 請求項16の発明では、前記触媒毒ガスが、CO又は含硫黄物質であることを特徴とする。

【0044】

本発明は、ガスセンサにより、その濃度を測定できる触媒毒ガスを例示したものである。つまり、本発明のガスセンサにより、CO又は含硫黄物質（例えばH₂S）のガス濃度を好適に測定することができる。

・尚、上述した各請求項の発明において、プロトン伝導層として、固体高分子電解質からなるものを使用できる。この固体高分子電解質を用いることで、低温で作動させることが可能となるため、ヒータ等を必要とせずセンサ構造を簡略化できる。

【0045】

・また、前記ガスセンサは、固体高分子型燃料電池システムに用いることができる。つまり、前記ガスセンサを用いることにより、固体高分子型燃料電池システムにおいて、その燃料ガス中の触媒毒ガスの濃度や水素濃度の測定を、精度良く行うことが可能である。

【0046】

・更に、前記ガスセンサの構成として、プロトン伝導層、第1電極、第2電極、参照電極、及び拡散律速部が、支持体により支持される構成を採用できる。

・また、前記拡散律速部は、被測定ガス雰囲気から測定室内に導入される被測定ガスの拡散を律速する連通部分であり、例えば支持体に開けられた孔（貫通孔）、又はその孔に充填されたガス透過性の多孔体などにより実現することができる。

【0047】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のガスセンサの実施の形態の例（実施例）について説明する。

（実施例 1）

本実施例では、ガスセンサとして、固体高分子型燃料電池の燃料ガスに含まれる、一酸化炭素（CO）濃度及び水素濃度の測定に用いられるガスセンサを例に挙げる。

【0048】

a) まず、本実施例のガスセンサの構成について、図 1 に基づいて説明する。尚、図 1 は、ガスセンサの長手方向の断面図である。

図 1 に示す様に、本実施例のガスセンサは、プロトン伝導層 1 の一方の面（同図の上面）に、第 1 電極 3 が設けられ、プロトン伝導層 1 の他方の面（同図の下面）に、第 1 電極 3 と対向するように、第 2 電極 5 及び参照電極 7 が設けられ、それらは、第 1 支持体 9 及び第 2 支持体 11 からなる支持体 13 中に支持されている。

【0049】

つまり、プロトン伝導層 1 は、第 1 支持体 9 及び第 2 支持体 11 に挟持され、第 1 電極 3 は、第 1 支持体 9 に覆われるとともにその第 1 凹部（測定室）15 内に配置され、第 2 電極 5 は、第 2 支持体 11 に覆われるとともにその第 2 凹部 17 内に配置され、参照電極 7 は、第 2 支持体 11 に覆われるとともにその第 3 凹部 19 内に配置されている。

【0050】

尚、前記ガスセンサを一体に構成する方法としては、プロトン伝導層 1 を第 1 支持体 9 及び第 2 支持体 11 により挟持した状態で、図示しない固定部材等で固定する構成や、樹脂等により一体に固定する方法を採用できる。

このうち、前記プロトン伝導層 1 は、一方の面側から他方の面側に、例えば第 1 電極 3 側から第 2 電極 5 側に、プロトン（H⁺）を移動させることができるものである。そのプロトン伝導層 1 の材料としては、比較的低温（例えば 150℃ 以下）で作動するものが良く、例えばフッ素樹脂である「Nafion」（デュポン社の商標）等を採用できる。

【0051】

また、前記支持体 13 は、例えばアルミナを主成分とするセラミックスからなる絶縁体である。尚、支持体 13 としては、セラミックス等の無機絶縁体以外に、樹脂等からなる有機絶縁体も好ましいが、電氣的に絶縁されていればよく、ステンレス等の金属でもよい。

【0052】

この支持体 13 のうち、第 1 支持体 9 には、周囲雰囲気と第 1 凹部 15（従って第 1 電極 3）とを連通する拡散律速部 21 が設けられている。

つまり、拡散律速部 21 は、被測定ガスである燃料ガス（従って含まれる CO ガス及び水素ガス）を第 1 電極 3 側に導入するとともに、その拡散を律速する小さい孔である。尚、拡散律速部 21 内の内径を設定したり、拡散律速部 21 内にアルミナ等の多孔質材料を充填することにより、拡散を律速する程度を調節することができる。

【0053】

一方、第 2 支持体 11 には、周囲雰囲気と第 2 凹部 17（従って第 2 電極 5）に連通する空孔 23 が設けられている。

また、前記第 1 支持体 9 及び第 2 支持体 11 は、セラミックスを含有するシートを積層し焼成して形成されたものであり、そのシート間に例えば白金（Pt）製のリード部（図示せず）が形成されている。

【0054】

前記第 1 電極 3、第 2 電極 5、参照電極 7 は、例えばカーボンを主成分とする多孔質電極であり、それぞれ前記各凹部 15、17、19 内に形成されて各リード部と導通している。また、各電極 3、5、7 には、プロトン伝導層 1 に接する側に Pt 等の触媒層（図示せず）が塗布により形成されている。

【0055】

尚、参照電極 7 は、被測定ガス中の水素濃度による影響が小さくなるように、他の電極 3、5 とは分離して形成されているが、参照電極 7 での水素濃度をより安定化させるために、参照電極 7 を自己生成基準極とするのが好ましい。この方法としては、第 1 電極 3 又は第 2 電極 5 から参照電極 7 へ一定の微小電流を流し、汲み出した水素ガスの一部を所定の漏出抵抗部（図示しない例えば極細な孔等

) を介して外部に漏出する方法を採用できる。

【0056】

特に本実施例では、前記第1電極3、第2電極5、参照電極7は、それぞれリード部を介して図示の回路に接続されており、第1電圧計25によって、第1電極3と参照電極7との間の電位差(V_s)を測定し、電源(電池)27によって、第1電極3と第2電極5との間に電圧を印加し、第2電圧計29によって、第1電極3と第2電極5との間に印加される電圧(V_p)を測定し、電流計31によって、第1電極3と第2電極5との間に流れる電流 I_p を測定するように構成されている。

【0057】

そして、本実施例では、第1電極3と参照電極7との間の電位差 V_s が、例えば400mV以上の一定値(例えば450mV)となるように、第1電極3と第2電極5との間に印加する電圧を調節し、このときに、第1電極3と第2電極5との間に印加される電圧 V_p を測定するとともに、第1電極3と第2電極5との間に流れる電流(限界電流) I_p を測定する。

【0058】

更に、第1電極3と第2電極5との間の電圧 V_p からCO濃度を求めるとともに、第1電極3と第2電極5との間に流れる限界電流 I_p から水素濃度を求める。

尚、第1電極3と第2電極5との間の電圧 V_p からCO濃度を求める処理や、第1電極3と第2電極5との間に流れる限界電流 I_p から水素濃度を求める処理は、それらのデータを入力した周知のマイクロコンピュータを主要部とする電子制御装置により実施することができる。

【0059】

b) 次に、本実施例のガスセンサの測定原理及び測定手順について説明する。

本実施例のガスセンサを燃料ガスにさらすと、基本的に、ガスセンサ外の周囲雰囲気から拡散律速部21を通して第1電極3に到達した水素は、第1電極3と参照電極7との間に、水素濃度(詳しくは両電極3、7側における水素濃度の差)に応じた起電力を生じさせる。

【0060】

そこで、第1電極3と参照電極7との間の電位差 V_s が一定に成るように、電源27により、第1電極3と第2電極5との間に電圧 V_p を印加する。

その結果、第1電極3の触媒により、第1凹部（測定室）15内の被測定ガス中の水素はプロトンに解離されるとともに、触媒毒ガスのCOは上記（A）式を介してプロトンに解離され、そのプロトンは、プロトン伝導層1を介して第2電極5側へ汲み出され、再び水素となって被測定ガス雰囲気中に拡散する。

【0061】

その時、第1電極3と第2電極5との間に印加される電圧 V_p は、CO等の触媒毒ガスの濃度によって変化するため、この電圧 V_p により、CO等の触媒毒ガス濃度の測定が可能になる。

また、CO等の触媒毒ガスの濃度が、水素濃度に比べて十分に低い場合には、CO等の触媒毒ガスがプロトンとなって汲み出されることによる電流値はほぼ無視できるほど小さく、第1電極3と第2電極5との間に流れる電流 I_p は、水素濃度に応じて変化するため、この電流値 I_p から、水素濃度の測定が可能になる。

【0062】

つまり、第1電極3と第2電極5との間に流れる電流値 I_p （即ち、電圧 V_p を順次増加するように印加した場合に、ある値まで上昇して上限となる限界電流）は、水素濃度に比例するため、その電流値 I_p を測定することにより、水素濃度の測定が可能になる。

【0063】

尚、前記電圧 V_p は、第1電極3と第2電極5との間の内部抵抗を R とすると、「 $V_p = R I_p + V_s$ 」を示す（B）式にて表される。つまり、この（B）式において、 I_p は限界電流となって一定、また、 V_s も第1電極3及び参照電極7間の設定電位のため一定であることから、ここで測定している V_p の変化は、CO等の触媒毒ガスをプロトンにし、プロトン伝導層1を介して汲み出すために変化する内部抵抗 R の上昇を検知していると言える。

【0064】

すなわち、本実施例では、この抵抗値 R の上昇を印加電圧 V_p で検知したが、第1電極3及び参照電極7間の電位差 V_s を一定にしておき、内部抵抗 R の上昇を交流測定等の手段で直接検知し、これにより触媒毒ガスの濃度を求めることもできる。

【0065】

c) 次に、本実施例のガスセンサの製造方法について簡単に説明する。

例えば基台（図示せず）上に、第2支持体11を、その第2凹部17側を上向きにして配置する。

次に、その上に、両側に第1電極3、第2電極5及び参照電極7を配置したプロトン伝導層1を配置する。つまり、第2電極5及び参照電極7が、それぞれ、第2凹部17及び第3凹部19内に收容されるように配置する。

【0066】

次に、第1電極3を第1凹部15で囲むようにして、プロトン伝導層1上に第1支持体9を配置する。

この状態で、即ち、第1支持体9及び第2支持体11でプロトン伝導層1を挟んだ状態で、図示しない固定部材等でガスセンサの厚み方向（同図の上下方向）に押圧して固定し、ガスセンサとする。

【0067】

尚、ガスセンサの側面は、例えば樹脂等により覆われて気密されているが、拡散律速部21以外からの（第1電極3側への）通気ができなければ良いので、この方法に限定されるものではない。

d) 次に、本実施例のガスセンサの効果について説明する。

【0068】

本実施例のガスセンサでは、第1電極3と参照電極7との間の電位差 V_s が一定となるように、第1電極3と第2電極5との間に印加される電圧 V_p を調節している。この電圧 V_p はCO濃度に依存するので、電圧 V_p からCO濃度を求めることができる。尚、CO以外の触媒毒ガスの濃度も、本実施例と同様な原理により測定することができる。

【0069】

また、本実施例のように、測定室 15 内に導入された CO が、常に反応できるようにしておくことで、不可逆的な被毒を起こらなくすることができる。これにより、ヒータ等の回復の手段を必要とすることなく、可逆的に且つ連続的に CO 濃度の測定が可能である。

【0070】

更に、本実施例では、第 1 電極 3 と参照電極 7 との間の電位差 V_s が、400 mV 以上であるので、測定室 15 内に導入された全ての CO を反応させることができ、この点からも、CO による不可逆的な被毒を起こらないようにできる。

その上、本実施例では、大気のような酸素を含むガスを導入する必要がなく、加圧された雰囲気中においても、センサ部（プロトン伝導層 1）にかかる圧力が不均等にならないため、破損し難く、長期にわたって測定が可能となる。

【0071】

また、本実施例では、第 1 電極 3 と第 2 電極 5 との間に印加される電圧 V_p によって流れる電流が、限界電流であるので、上記 (A) 式の反応をより安定して起こすことができる。これにより、CO 濃度を、安定して精度良く測定することができる。

【0072】

更に、第 1 電極 3 と第 2 電極 5 との間に流れる限界電流 I_p は、測定室 15 内の水素濃度に比例するので、本実施例では、CO 濃度の測定だけでなく、第 1 電極 3 と第 2 電極 5 との間に流れる限界電流 I_p から、被測定ガス中の水素濃度を求めることもできる。

【0073】

e) 次に、本実施例の効果を確認するために行った実験例について説明する。

①実験例 1

本実験例 1 は、安定して CO 濃度を測定できる電位差 V_s を設定するためのものである。

【0074】

ここでは、前記図 1 に示す実施例 1 のガスセンサを用い、下記の測定条件 1 のもとで、第 1 電極と参照電極との間に生じる電位差 V_s をモニタしながら、第 1

電極と第2電極との間に印加する電圧 V_p を変化させた場合に、つまり、電位差 V_s が順次増加するように電圧 V_p を増加させた場合に、第1電極と第2電極との間に流れる電流を測定した。

【0075】

<測定条件1>

- ・ガス組成: $CO = 5000 \text{ ppm}$ 、 $CO_2 = 15\%$ 、 $H_2O = 25\%$ 、 $N_2 = \text{bal.}$
- ・ガス温度: 80°C
- ・ガス流量: 10 L/min
- ・印加電圧 V_p : $0 \sim 1000 \text{ mV}$
- ・第1電極の電極触媒: Pt担持カーボン触媒
- ・第2電極の電極触媒: Pt担持カーボン触媒

前記測定結果を図2に示す。この図2は、縦軸には流れた電流値 I_p をとり、横軸にはモニタした電位差 V_s をとったものである。

【0076】

ここで、横軸の電位差 V_s は、第1電極と第2電極との間に印加する電圧 V_p を増加させることで低くなった第1電極上の水素濃度に起因する値を示し、電位差 V_s の値が大きいことは、第1電極上の水素濃度が低いことを示す。

図2から、電位差 V_s が大きくなるにつれて、第1電極と第2電極との間に流れる電流が増加してゆき、 $V_s = 400 \text{ mV}$ 以上で、一定（限界電流）になっていることが分かる。

【0077】

この結果は、第1電極上の水素濃度が低くなると、上記(A)式に従って反応が右に進行すること、即ち、 CO の反応が起こって生成した水素によって電流が流れていることを示している。更に、 $V_s = 400 \text{ mV}$ 以上の領域で限界電流になっていることから、 $V_s = 400 \text{ mV}$ 以上で、導入された CO が全て反応していることが分かる。

【0078】

また、先述したように、被毒は導入された CO 等の触媒毒ガスが電極触媒上に吸着して離脱しないことにより起こるため、被毒を起こさないためには、導入さ

れたCO等の触媒毒ガスが常に反応できるようにしておけば良いので、本実験例から、 $V_s = 400\text{ mV}$ 以上に設定すれば全てのCO等が反応することが明らかであり、不可逆的な被毒が起こることなく安定して可逆的にCO濃度の測定が可能であることが分かる。

【0079】

②実験例2

本実験例2は、前記実施例1のガスセンサを用い、下記測定条件2にて、CO濃度測定を行ったものである。

<測定条件2>

・ガス組成:

CO = 0 → 1000 → 2000 → 3000 → 4000 → 5000 → 4000 → 3000 → 2000 → 1000 → 0 ppm

H₂ = 35%、CO₂ = 15%、H₂O = 25%、N₂ = bal.

・ガス温度: 80℃

・ガス流量: 10 L/min

・第1電極～参照電極間の設定電位(電位差) V_s : 900 mV

・第1電極の電極触媒: Pt-Au担持カーボン触媒

・第2電極、参照電極の電極触媒: Pt担持カーボン触媒

・センサ出力: 第1電極と第2電極との間の印加電圧 V_p

前記測定結果を図3に示す。図3から、センサ出力が、CO濃度の変化に応じて、可逆的且つ連続的に変化しており、上述したガスセンサにより、ヒータ等の手段を有することなく、可逆的且つ連続的にCO濃度測定が可能であることが分かる。

【0080】

尚、第1電極に用いた電極触媒は、PtとAuを重量比で1:1として、カーボン粉末に担持したものをを用いた。添加した金は、合金化処理されていても良いし、混合物として含まれていてもよい。

また、第1電極に用いられる電極触媒は、被測定ガス中の触媒毒ガスを吸着し、分解、解離、又は含水素物と反応させることにより、水素又はプロトンを生じさせることができる触媒であればよく、本実験例に限定されるものではない。更

に、第2電極、参照電極に用いる触媒も本実験例に限定されるものではない。その上、後述するが、第2電極が参照電極の機能を兼ね備え、参照電極と一体になっていてもよい。

【0081】

③実験例3

本実験例3は、前記実施例1のガスセンサを用い、下記測定条件3にて、第1電極の電極触媒として金を添加することにより、感度が向上することを確認したものである。

【0082】

<測定条件3>

- ・ガス組成： $\text{CO} = 0$ 及び5000ppm、
 $\text{H}_2 = 35\%$ 、 $\text{CO}_2 = 15\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 25\%$ 、 $\text{N}_2 = \text{bal.}$
- ・ガス温度：80℃
- ・ガス流量：10L/min
- ・第1電極～参照電極間の設定電位（電位差） V_s ：600mV
- ・第1電極の電極触媒：Pt担持カーボン触媒、Pt-Au担持カーボン触媒
- ・第2電極、参照電極の電極触媒：Pt担持カーボン触媒
- ・CO感度： $\text{CO} = 5000$ ppm投入時のセンサ出力 $V_{\text{pCO}} = 5000$ ppmと、
 $\text{CO} = 0$ ppm時のセンサ出力 $V_{\text{pCO}} = 0$ ppmとの差

前記測定結果を図4に示す。図4から、触媒として金を添加したものは、白金のみのものに比べて感度が大きく、金を添加することにより、感度を向上させることができることが分かる。

【0083】

ここで、第1電極に用いた電極触媒は、前記実験例2と同様に、PtとAuを重量比で1：1とし、カーボン粉末に担持したものをを用いた。添加した金は、合金化処理されていても良いし、混合物として含まれていてもよい。尚、実験例3においても、前記実験例2と同様に、この実験例3の実施形態に限定されるものではない。

【0084】

④実験例 4

本実験例 4 は、前記実施例 1 のガスセンサを用い、下記測定条件 4 にて、水素濃度測定を行ったものである。つまり、CO 濃度が異なる場合における水素濃度を測定したものである。

【0085】

<測定条件 4>

- ・ガス組成：CO=0、2500、5000ppm、
H₂=0、10、20、30、40、50、60%、
CO₂=15%、H₂O=25%、N₂=bal.
- ・ガス温度：80℃
- ・ガス流量：10L/min
- ・第1電極～参照電極間の設定電位（電位差）V_s：600mV
- ・第1電極の電極触媒：Pt-Au担持カーボン触媒
- ・第2電極、参照電極の電極触媒：Pt担持カーボン触媒

前記測定結果を図5に示す。図5から、水素濃度に応じて、第1電極と第2電極との間に流れる電流値が変化しており、更に、その電流値は、CO濃度によって変化しないことが分かる。

【0086】

すなわち、上述したガスセンサにより、CO濃度と水素濃度とを同時に測定できることが分かる。

尚、実験例 4 においても、前記実験例 2、3 と同様に、この実験例 4 の実施形態に限定されるものではない。

(実施例 2)

次に、実施例 2 について説明するが、前記実施例 1 と同様な箇所の説明は省略する。

【0087】

本実施例のガスセンサは、前記実施例 1 と同様に、プロトン伝導層 41、第1電極 43、第2電極 45、拡散律速部 47等を備えているが、特に、第2電極 45が参照電極の機能を兼ね備え、参照電極と一体になっている点に特徴がある。

図6に示す様に、本実施例では、ガスセンサの電氣的構成として、第1電圧計59にて、第1電極43と第2電極45との間の電位差 V_s を測定し、電源（電池）61にて、第1電極43と第2電極45との間に電圧を印加し、第2電圧計63にて、第1電極43と第2電極45との間に印加される電圧 V_p を測定し、電流計65にて、第1電極43と第2電極45との間に流れる電流 I_p を測定する回路を備えるとともに、第1電極43側に対して第1電圧計59側又は電流計65側に接続を切り替えるスイッチング素子67を備えている。

【0088】

そして、このスイッチング素子67によって回路を切り替えることにより、第1電極43と第2電極45（このときは参照電極として機能）との間の電位差 V_s を測定する工程（スイッチング素子67をS1に接続）と、第1電極43と第2電極45（参照電極の機能）との間の電位差 V_s を一定にするように、第1電極43と第2電極45との間に電圧を印加する工程（スイッチング素子67をS2に接続）とを周期的に切り替える。

【0089】

これにより、第1電極43と第2電極45（参照電極の機能）との間の電位差 V_s を一定にするように、第1電極43と第2電極45との間に電圧 V_p が印加されるため、この電圧 V_p を測定することにより、前記実施例1と同様に、被測定ガス中のCO等の触媒毒ガスの濃度の測定が可能になる。また、限界電流 I_p により、水素濃度を測定することもできる。

【0090】

また、本実施例では、第2電極45が参照電極と一体となっているので、ガスセンサの構造を単純化することができるという利点がある。

（実施例3）

次に、実施例3について説明するが、前記実施例1と同様な箇所の説明は省略する。

【0091】

a) まず、本実施例のガスセンサの構成を説明する。

図7に示す様に、本実施例のガスセンサは、前記実施例1と同様に、プロトン

伝導層 71、第1電極 73、第2電極 75、拡散律速部 77、第1支持体 79、第2支持体 81、測定室 83、空孔 85等を備えているが、参照電極を備えていない。

【0092】

また、本実施例では、ガスセンサの電氣的構成として、直流電源（電池）87にて、第1電極 73と第2電極 75との間に直流電圧を印加するとともに、交流電源 89により、第1電極 73と第2電極 75との間に交流電圧を印加する構成を備え、更に、交流電圧計 91にて、第1電極 73と第2電極 75との間の電位差を測定し、交流電流計 93にて、第1電極 73と第2電極 75との間に流れる電流値を測定し、交流電圧計 91で測定した交流実効電圧（V）と、交流電流計 93で測定した交流実効電流（I）とから、インピーダンスをマイコンにより算出する電子装置（具体的にはインピーダンスアナライザ）を備えている。

【0093】

b) 次に、本実施例のガスセンサの原理を説明する。

本実施例のガスセンサでは、拡散律速部 77を通して第1電極 73に到達した水素及び触媒毒ガス（CO）は、第1電極 73と第2電極 75との間に電圧（直流及び交流）を印加することにより、プロトンとなって、プロトン伝導層 71を介して第2電極 75へ汲み出される。

【0094】

このポンピングの際に、交流電圧計 91で測定した第1電極 73と第2電極 75との間に印加される交流実効電圧（V）と、交流電流計 93で測定した第1電極 73と第2電極 75との間に流れる交流実効電流（I）とから、「インピーダンス $Z = V / I$ 」を示す（C）式に従って、プロトンを汲み出すためのインピーダンス（Z）を求める。

【0095】

このプロトンを汲み出す際のインピーダンスは、CO等の触媒毒ガスの濃度によって変化するので、このインピーダンスの変化を交流電圧の印加により測定することにより、CO濃度を検出することができる。

尚、第1電極 73上に生成し、プロトン伝導層 71を介して第2電極 75へ汲

み出されたプロトンは、第2電極75上で再び水素となって被測定ガス雰囲気中に拡散する。

【0096】

c) 次に、本実施例のガスセンサの効果について説明する。

本実施例のガスセンサでは、交流電圧計91で測定した交流実効電圧(V)と、交流電流計93で測定した交流実効電流(I)とから、インピーダンスを求めている。このインピーダンスはCO濃度に依存するので、インピーダンスからCO濃度を求めることができる。尚、CO以外の触媒毒ガスの濃度も、本実施例と同様な原理により測定することができる。

【0097】

また、前記実施例1と同様に、測定室83内に導入されたCOが、常に反応できるようにしておくことで、不可逆的な被毒を起こらなくすることができる。これにより、ヒータ等の回復の手段を必要とすることなく、可逆的に且つ連続的にCO濃度の測定が可能である。

【0098】

更に、大気のような酸素を含むガスを導入する必要がなく、加圧された雰囲気中においても、センサ部(プロトン伝導層71)にかかる圧力が不均等にならないため、破損し難く、長期にわたって測定が可能となる。

また、第1電極73と第2電極75との間に流れる電流が、限界電流であるので、上記(A)式の反応をより安定して起こすことができる。これにより、CO濃度を、安定して精度良く測定することができる。

【0099】

更に、第1電極73と第2電極75との間に流れる限界電流は、測定室83内の水素濃度に比例するので、限界電流から、被測定ガス中の水素濃度を求めることもできる。

d) 次に、本実施例の効果を確認するために行った実験例について説明する。

【0100】

①実験例5

本実験例5は、本実施例3のガスセンサを用いてCO濃度を測定したものである。

る。

ここでは、インピーダンスアナライザ (SOLARTRON製 SI 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER) を用いて、下記測定条件 5 のもとで、CO 濃度の測定を行った。

【0101】

<測定条件 5>

- ・ガス組成: CO=1000、5000、10000、15000、20000ppm
H₂=35%、CO₂=15%、H₂O=25%、N₂=bal.
- ・ガス温度: 80℃
- ・ガス流量: 10 L/min
- ・第 1 電極の電極触媒: Pt-Au 担持カーボン触媒
- ・第 2 電極の電極触媒: Pt 担持カーボン触媒
- ・インピーダンスアナライザによる第 1 電極と第 2 電極間の設定
 - ・DC potential : 700 mV
 - ・AC Amplitude : 150 mV (実効値)
 - ・測定周波数 : 1 Hz

前記測定結果を図 8 に示す。図 8 では、縦軸にインピーダンス (従ってセンサ出力) を示し、横軸に CO 濃度を示している。この図 8 から、本実施例のガスセンサのセンサ出力が、CO 濃度の変化に応じて変化しており、CO 濃度の測定が可能であることが分かる。

【0102】

尚、第 1 電極に用いた電極触媒は、前記実施例 1 における実験例で述べたものと同様なものを用いることができ、本実験例に限定されるものではなく、第 2 電極に用いる触媒も本実験例に限定されるものではない (以下同様)。

②実験例 6

本実験例 6 は、本実施例 3 のガスセンサを用い、下記測定条件 6 にて、CO 濃度測定の際の応答性を調べたものである。

【0103】

<測定条件 6>

・ガス組成:

 $\text{CO} = 1000 \rightarrow 5000 \rightarrow 10000 \rightarrow 15000 \rightarrow 20000 \rightarrow 15000 \rightarrow 10000 \rightarrow 5000 \rightarrow 1000 \text{ ppm}$ $\text{H}_2 = 35\%$ 、 $\text{CO}_2 = 15\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 25\%$ 、 $\text{N}_2 = \text{bal.}$ ・ガス温度: 80°C ・ガス流量: 10 L/min

・第1電極の電極触媒: Pt-Au担持カーボン触媒

・第2電極の電極触媒: Pt担持カーボン触媒

・インピーダンスアナライザによる第1電極と第2電極間の設定

・DC potential : 700 mV ・AC Amplitude : 150 mV (実効値)・測定周波数 : 1 Hz ・データサンプリング間隔: 5 sec

前記測定結果を図9に示す。図9から、インピーダンス (従ってセンサ出力) が、CO濃度の変化に応じて、可逆的且つ連続的に変化しており、本実施例のガスセンサにより、ヒータ等の手段を有することなく、可逆的且つ連続的にCO濃度測定が可能であることが分かる。

【0104】

③実験例7

本実験例7は、前記実施例3のガスセンサにおいて、安定してCO濃度を測定できる直流電圧設定値を求めたものである。

ここでは、下記測定条件7にて、第1電極と第2電極間に印加する直流電圧 (V_p) を変化させた時に流れる電流 (I_p) を測定した。尚、交流電圧は印加しなかった。

【0105】

<測定条件7>

・ガス組成: $\text{CO} = 0$ 及び 20000 ppm 、 $\text{H}_2 = 35\%$ 、 $\text{CO}_2 = 15\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 25\%$ 、 $\text{N}_2 = \text{bal.}$ ・ガス温度: 80°C ・ガス流量: 10 L/min

- ・印加電圧 V_p : 0 ~ 1000 mV (100 mV/min sweep 印加)
- ・第 1 電極の電極触媒 : Pt-Au 担持カーボン触媒
- ・第 2 電極 : Pt 担持カーボン触媒

前記測定結果を図 10 に示す。図 10 では、 $CO = 0$ ppm の時には、 $V_p = 100$ mV から電流値 (I_p) は一定 (限界電流) となっているが、 $CO = 20000$ ppm の時には、電流値が低く (限界電流に到らず)、 CO の被毒を受けていることが分かる。しかし、 $V_p = 550$ mV 以上の領域では、 $CO = 20000$ ppm でも、限界電流になっていることが分かる。

【0106】

従って、この実験から、直流電圧を 550 mV 以上に設定することで、前記 (A) 式に従って CO は反応できるため、 CO の被毒を受けることなく、安定して CO 濃度の測定を行うことができることが分かる。

e) 次に、本実施例のガスセンサを用いた場合における CO 濃度測定の補正方法について説明する。

【0107】

この CO 濃度測定の補正とは、被測定ガス中の H_2O 濃度が運転状態によって変化し、変化した H_2O 濃度によって前記インピーダンス (プロトン伝導層の内部インピーダンス) も変化するので、この H_2O 濃度による影響を排除するために行うものである。

【0108】

ここでは、下記測定条件 8 にて、インピーダンスの測定を行った。即ち、印加する交流電圧の周波数を、異なる周波数 (下記①の 1 Hz と②の 5 kHz) に設定して、それぞれのインピーダンスを測定した。

<測定条件 8>

- ・ガス組成：

$CO = 1000, 5000, 10000, 15000, 20000$ ppm

$H_2 = 35\%$ 、 $CO_2 = 15\%$ 、 $H_2O = 15, 20, 25, 30, 35\%$ 、 $N_2 = \text{bal.}$

- ・ガス温度：80℃

- ・ガス流量：10 L/min

- ・第1電極の電極触媒: Pt-Au担持カーボン触媒
- ・第2電極の電極触媒: Pt担持カーボン触媒
- ・①インピーダンスアナライザによる第1電極と第2電極間の設定
 - ・DC potential : 700 mV
 - ・AC Amplitude : 150 mV (実効値)
 - ・測定周波数 : 1 Hz

前記測定結果を図11に示す。図11から、各H₂O濃度においてインピーダンス(従ってセンサ出力)はCO濃度に応じて変化するので、各H₂O濃度においてCO濃度測定が可能であることが分かる。

【0109】

しかし、単に1 Hzのデータのみでは、H₂O濃度によってセンサ出力が変化するので、CO濃度測定において、H₂O濃度の依存性を受けてしまう。従って、下記の様に、更に、測定周波数を変更して、プロトン伝導層の内部インピーダンス(第1電極と第2電極間のインピーダンス)を測定した。

【0110】

- ・②インピーダンスアナライザによる第1電極と第2電極間の設定
 - ・DC potential : 700 mV
 - ・AC Amplitude : 150 mV (実効値)
 - ・測定周波数 : 5 kHz

その結果を、下記表1に示す。尚、表1では、各周波数のインピーダンスの差も示している。

【0111】

【表1】

CO濃度 [ppm]	H ₂ O濃度 [%]	1 Hz時の インピーダンス	5 kHz時の インピーダンス	1 Hz時のインピーダンスと 5 kHz時のインピーダンスとの差
1000	15	38.90	15.80	23.10
	20	33.80	10.80	23.00
	25	31.26	8.18	23.08
	30	29.73	6.63	23.10
	35	29.14	5.42	23.72
5000	15	47.84	15.81	32.02
	20	42.72	10.76	31.96
	25	40.11	8.12	31.99
	30	38.58	6.53	32.05
	35	37.88	5.34	32.54
10000	15	51.20	15.88	35.33
	20	45.73	10.74	35.00
	25	43.03	8.06	34.97
	30	41.63	6.47	35.16
	35	40.51	5.28	35.24
15000	15	52.66	15.93	36.73
	20	47.47	10.73	36.74
	25	44.41	8.03	36.38
	30	42.42	6.42	36.00
	35	41.85	5.23	36.62
20000	15	53.77	16.00	37.77
	20	48.18	10.73	37.46
	25	45.09	8.00	37.09
	30	43.57	6.32	37.25
	35	42.49	5.19	37.30

【0112】

この表1に示す様に、1 Hzで測定した第1電極と第2電極との間のインピーダンス (Z_{1Hz}) のみを用いてCO濃度測定を行う場合には、H₂O濃度の影響を受けてしまう。

一方、1 Hzで測定した第1電極と第2電極との間のインピーダンス ($Z_{1\text{Hz}}$) と5 kHzで測定したプロトン伝導層の内部インピーダンス ($Z_{5\text{kHz}}$) との差 ΔZ は、CO濃度に対応した値となることが分かる。よって、CO濃度測定の際に、前記インピーダンスの差 ΔZ を用いることにより、H₂O濃度の依存性を受けずに、精度良くCO濃度の測定を行うことができる。

(実施例4)

次に、実施例4について説明するが、前記実施例3と同様な箇所の説明は省略する。

【0113】

a) まず、本実施例のガスセンサの構成を説明する。

図12に示す様に、本実施例のガスセンサは、前記実施例3と同様に、プロトン伝導層101、第1電極103、第2電極105、拡散律速部107、第1支持体109、第2支持体111、測定室113、空孔115等を備えるとともに、前記実施例1と同様に、参照電極117も備えている。

【0114】

また、本実施例では、ガスセンサの電氣的構成として、直流電源119にて、第1電極103と第2電極105との間に直流電圧を印加するとともに、交流電源121により、第1電極103と第2電極105との間に交流電圧を印加し、交流電圧計123にて、第1電極103と第2電極105との間の電位差を測定し、交流電流計125にて、第1電極103と第2電極105との間に流れる電流を測定する回路を備えている。

【0115】

更に、この回路には、第2電極105側に対して交流電源121側又は交流電流計125側に接続を切り替えるために、即ち交流電圧の印加・非印加を切り替えるために、スイッチング素子127を備えている。

そして、本実施例では、第1電極103と参照電極117との間の電位差 V_s が、例えば400 mV以上の一定値 (例えば450 mV) となるように、第1電極103と第2電極105との間に印加する直流電圧を調節する。

【0116】

尚、参照電極 117 は、前記実施例 1 の様な自己生成基準極とするのが好ましい。

b) 次に、本実施例のガスセンサの動作を説明する。

本実施例では、スイッチング素子 127 を切り替えることにより、第 1 の工程と第 2 の工程とを、規定時間毎に切り替えて、CO ガスの濃度を測定する。

【0117】

具体的には、第 1 の工程として、第 1 電極 103 と参照電極 117 との間の電位差が、前記一定値になるように、第 1 電極 103 と第 2 電極 105 との間に十分な直流電圧を印加し、その時に流れる電流を測定する。

つまり、本実施例では、第 1 電極 103 と参照電極 117 との間の電位差が一定となるように、第 1 電極 103 と第 2 電極 105 との間に印加される直流電圧を可変にできるため、被測定ガス中の温度等の変化により、第 1 電極 103 と第 2 電極 105 との間の抵抗が上昇した場合は高い直流電圧が、抵抗が低下した場合は低い直流電圧がといったように、適宜最適な直流電圧を印加する。

【0118】

一方、第 2 の工程として、上述した最適な直流電圧を第 1 電極 103 と第 2 電極 105 との間に印加して、水素又はプロトンをポンピングしながら、交流電圧を印加して、第 1 電極 103 と第 2 電極 105 との間のインピーダンスを測定する。

【0119】

従って、本実施例では、この第 1 の工程と第 2 の工程とを交互に繰り返すことにより、外乱の影響を受けずに、測定室 117 内の水素濃度を一定にしながら、第 1 電極 103 と第 2 電極 105 との間のインピーダンスを測定し、このインピーダンスに基づいて、精度良く CO 濃度を検出することができる。

【0120】

c) 次に、本実施例の効果を確認した実験例について説明する。

本実験例は、本実施例のガスセンサにおいて、安定して CO 濃度を測定できる第 1 電極と参照電極との間の設定電位差（電位）を求めたものである。

ここでは、下記測定条件 9 にて、第 1 電極と参照電極との間に生じた電位差 V

s をモニタしながら、第1電極と第2電極との間に印加する直流電圧 (V_p) を変化させた時に流れる電流 (I_p) を測定した。尚、交流電圧は印加しなかった。

【0121】

<測定条件9>

- ・ガス組成: $CO = 0$ 及び 20000ppm、
 $H_2 = 35\%$ 、 $CO_2 = 15\%$ 、 $H_2O = 25\%$ 、 $N_2 = \text{bal.}$
- ・ガス温度: 80°C
- ・ガス流量: 10 L/min
- ・印加電圧 V_p : $0 \sim 1000\text{ mV}$ (100 mV/min sweep 印加)
- ・第1電極の電極触媒: Pt-Au 担持カーボン触媒
- ・第2電極: Pt 担持カーボン触媒

前記測定結果を図13に示す。図13では、 $CO = 0\text{ ppm}$ の時には、 $V_p = 100\text{ mV}$ から電流値 (I_p) は一定 (限界電流) となっているが、 $CO = 20000\text{ ppm}$ の時には、電流値が低く (限界電流に到らず)、 CO の被毒を受けていることが分かる。しかし、 $V_s = 400\text{ mV}$ 以上の領域では、 $CO = 20000\text{ ppm}$ でも、限界電流になっていることが分かる。

【0122】

従って、この実験例から、設定電圧 V_s を 400 mV 以上に設定することで、前記 (A) 式に従って CO は反応できるため、 CO の被毒を受けることなく、安定して CO 濃度の測定を行うことができるが分かる。

(実施例5)

次に、実施例5について説明するが、前記実施例4と同様な箇所の説明は省略する。

【0123】

a) まず、本実施例のガスセンサの構成を説明する。

図14に示す様に、本実施例のガスセンサは、前記実施例4と同様に、プロトン伝導層131、第1電極133、第2電極135、拡散律速部137、第1支持体139、第2支持体141、測定室143、空孔145等を備えているが、

特に、第2電極135が参照電極の機能を兼ね備え、参照電極と一体になっている点に特徴がある。

【0124】

また、本実施例では、ガスセンサの電氣的構成として、直流電源147にて、第1電極133と第2電極135との間に直流電圧を印加するとともに、交流電源148により、第1電極133と第2電極135との間に交流電圧を印加し、交流電圧計151にて、第1電極133と第2電極135との間の電圧（実効電圧）を測定し、交流電流計153にて、第1電極133と第2電極135との間に流れる電流（実効電流）を測定する回路を備えている。

【0125】

更に、この回路には、第2電極135側に対して第1電極133側（A端子）又は直流電源147側（B端子）に接続を切り替えるために、第1スイッチング素子149を備えるとともに、第2電極135側（直流電源147の+側）に対して交流電流計153側（C端子）又は交流電源148側（D端子）に接続を切り替えるために、第2スイッチング素子151を備える。

【0126】

そして、本実施例では、第1電極133と参照電極を兼ねる第2電極135との間の電位差 V_s が、例えば400mV以上の一定値（例えば450mV）となるように、第1電極133と第2電極135との間に印加する直流電圧を調節する。

【0127】

b) 次に、本実施例のガスセンサの動作を説明する。

①第1スイッチング素子149のA端子に接続した状態で、第1電極133と第2電極135との間の電位差（ V_s ）を測定する。

②次に、第1スイッチング素子149を、B端子に切り替えて、第2スイッチング素子151をC端子に接続し、先に測定した第1電極133と第2電極135との間の電位差が一定値（例えば450mV）となるように、第1電極133と第2電極135との間に直流電圧を印加する。

【0128】

③規定時間後、第2スイッチング素子151をD端子に切り替えて、先の直流電圧を第1電極133と第2電極135との間に印加しながら、交流電圧を印加し、上述したインピーダンスアナライザにより、第1電極133と第2電極135との間のインピーダンスを測定する。

【0129】

④そして、第1電極133と第2電極135との間のインピーダンスは、被測定ガス中の触媒毒ガス(CO)の濃度に依存するので、このインピーダンスから、CO濃度を検出する。

従って、本実施例においても、前記実施例4と同様な効果を奏する。

【0130】

尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のガスセンサを破断して示す説明図である。

【図2】 実験例1における電位差 V_s と電流値との関係を示すグラフである。

【図3】 実験例2におけるCO濃度と印加電圧 V_p との関係を示すグラフである。

【図4】 実験例3における触媒の違いによるセンサ感度の違いを示すグラフである。

【図5】 実験例4におけるCO濃度と水素濃度と電流値との関係を示すグラフである。

【図6】 実施例2のガスセンサを破断して示す説明図である。

【図7】 実施例3のガスセンサを破断して示す説明図である。

【図8】 実験例5におけるインピーダンスとCO濃度との関係を示すグラフである。

【図9】 実験例6におけるインピーダンスとCO濃度との関係を示すグラフである。

【図10】 実験例7における電流 I_p と直流電圧 V_p との関係を示すグラフである。

【図 11】 実施例 3 の CO 濃度測定の際の H_2O 濃度による依存性を示すグラフである。

【図 12】 実施例 4 のガスセンサを破断して示す説明図である。

【図 13】 実施例 4 の実験例における電流 I_p と電位差 V_s との関係を示すグラフである。

【図 14】 実施例 5 のガスセンサを破断して示す説明図である。

【符号の説明】

1、41、71、101、131…プロトン伝導層

3、43、73、103、133…第 1 電極

5、45、75、105、135…第 2 電極

7、117…参照電極

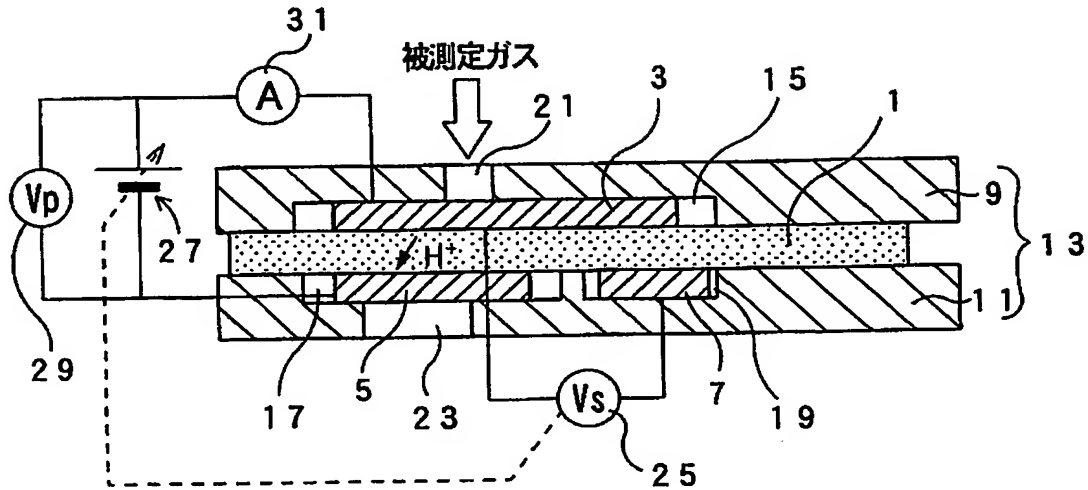
15、83、113、143…測定室 (第 1 凹部)

21、47、77、107、137…拡散律速部

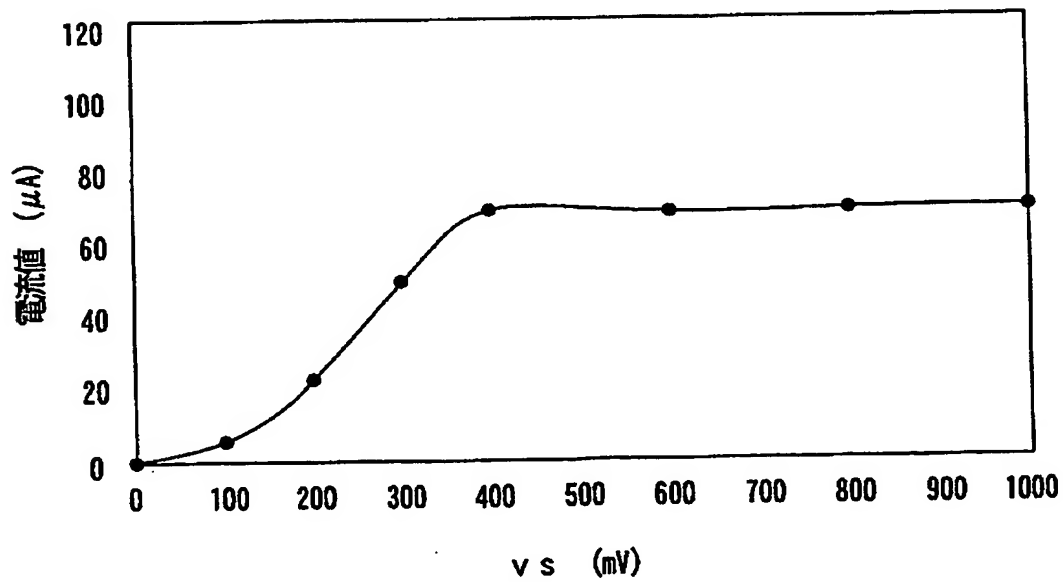
【書類名】

図面

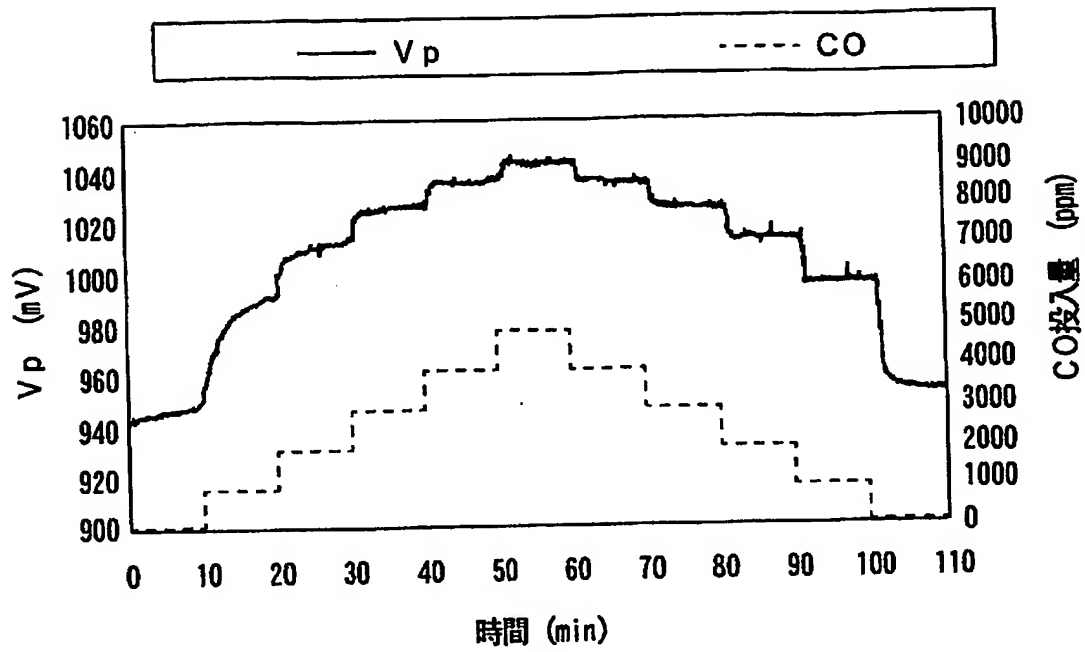
【図 1】



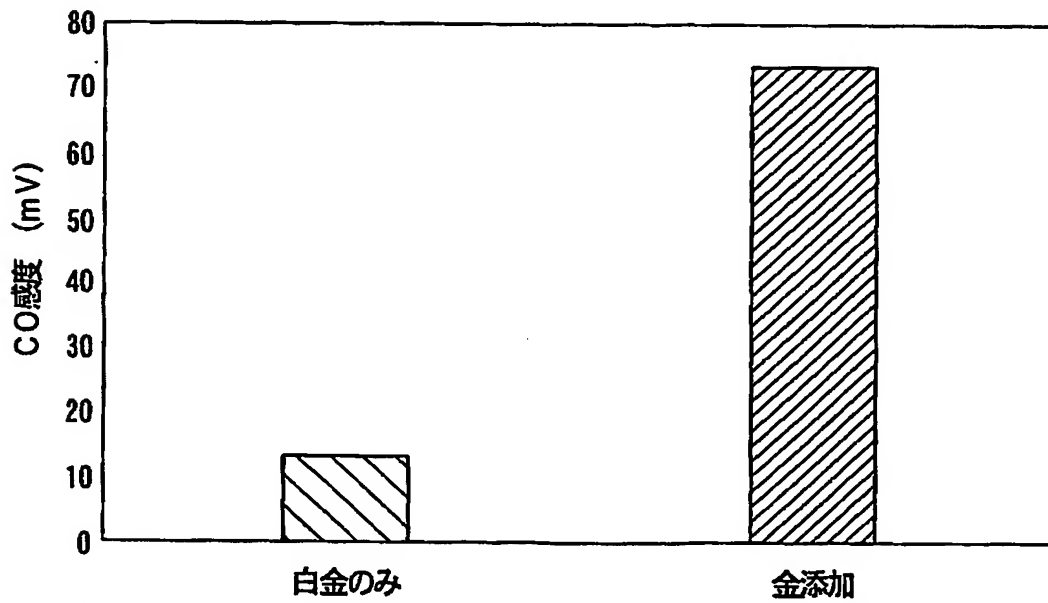
【図 2】



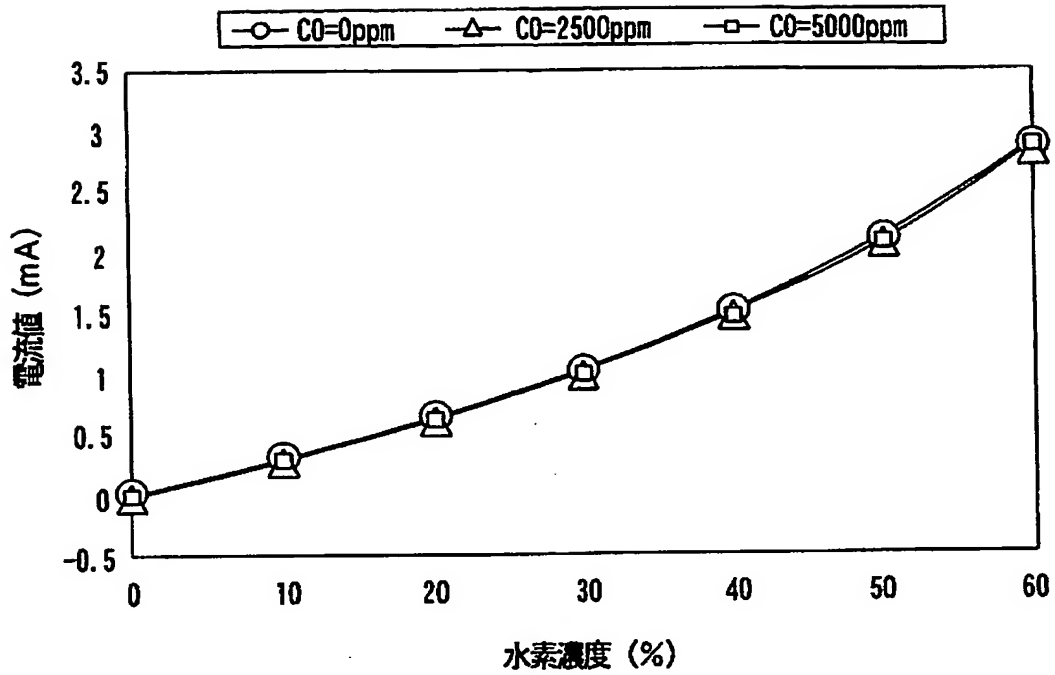
【図 3】



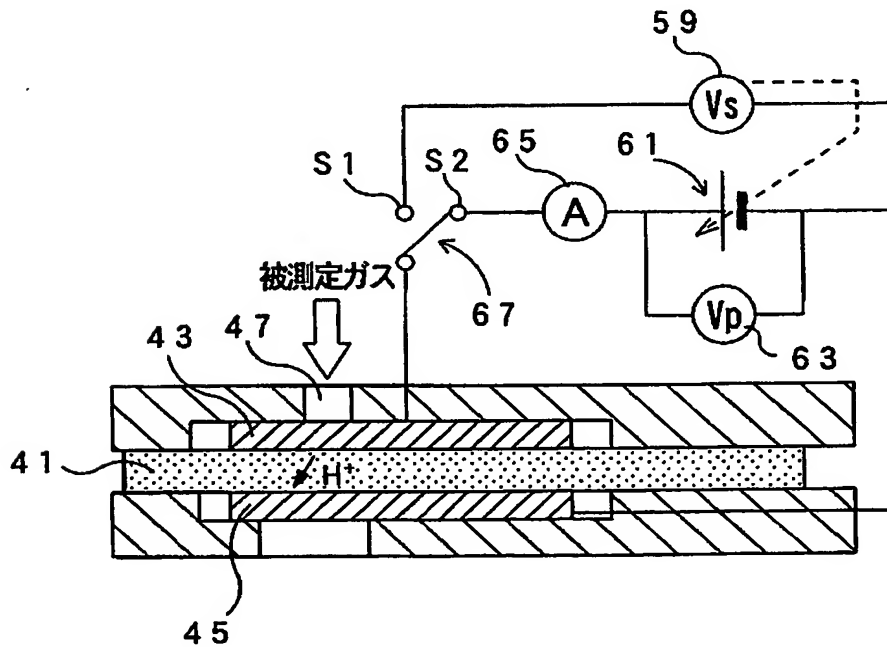
【図 4】



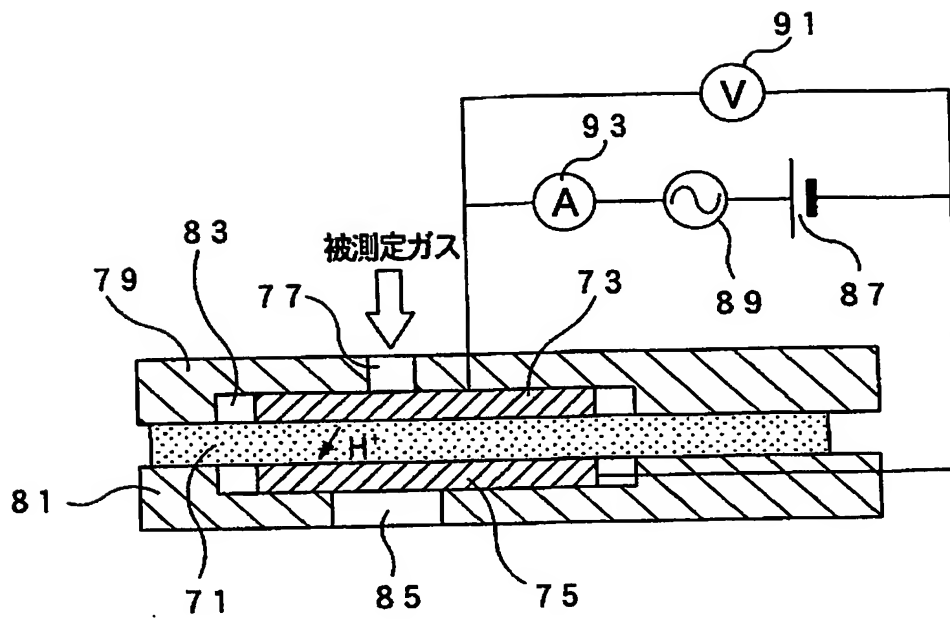
【図 5】



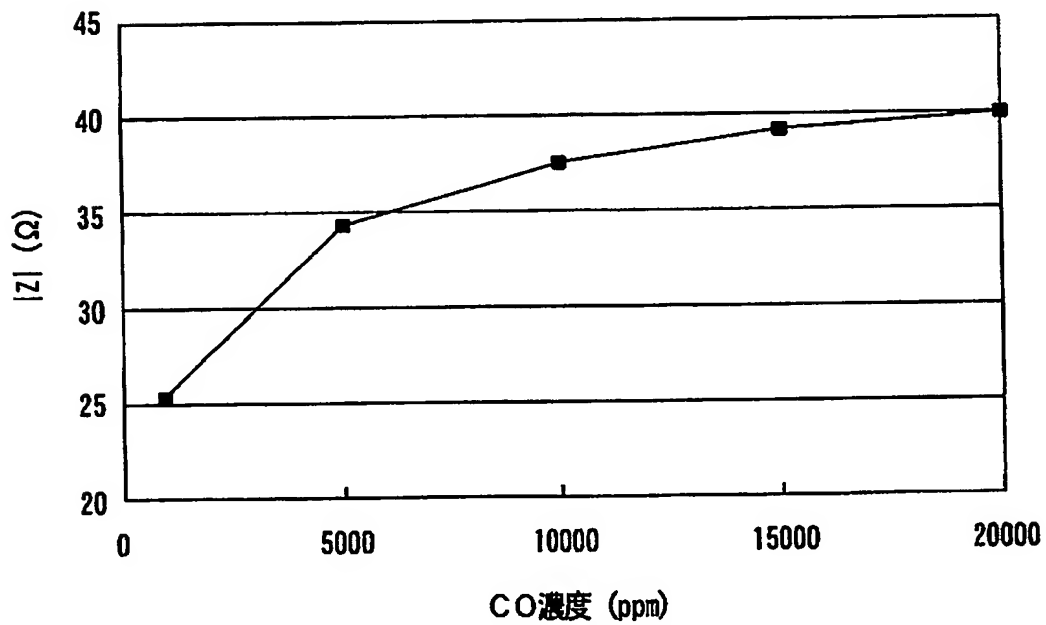
【図 6】



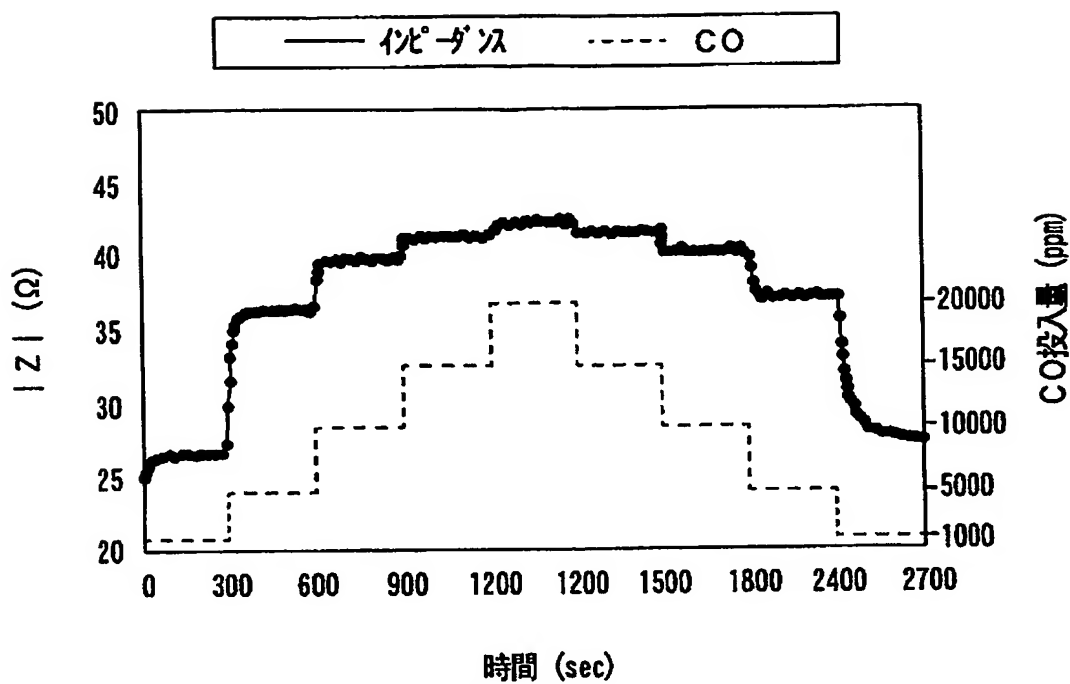
【図 7】



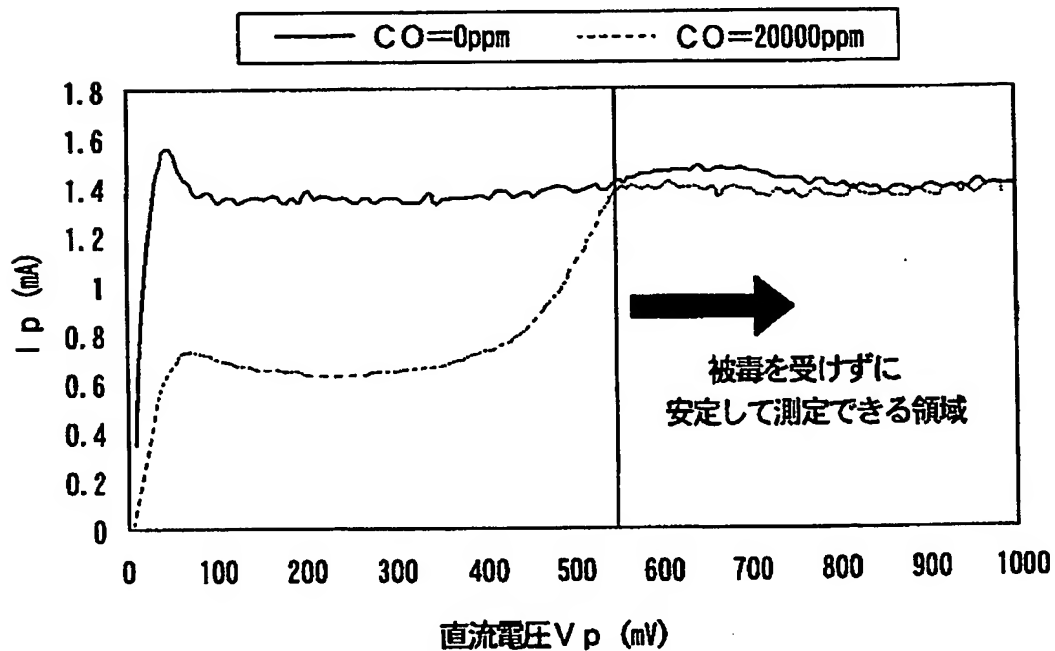
【図 8】



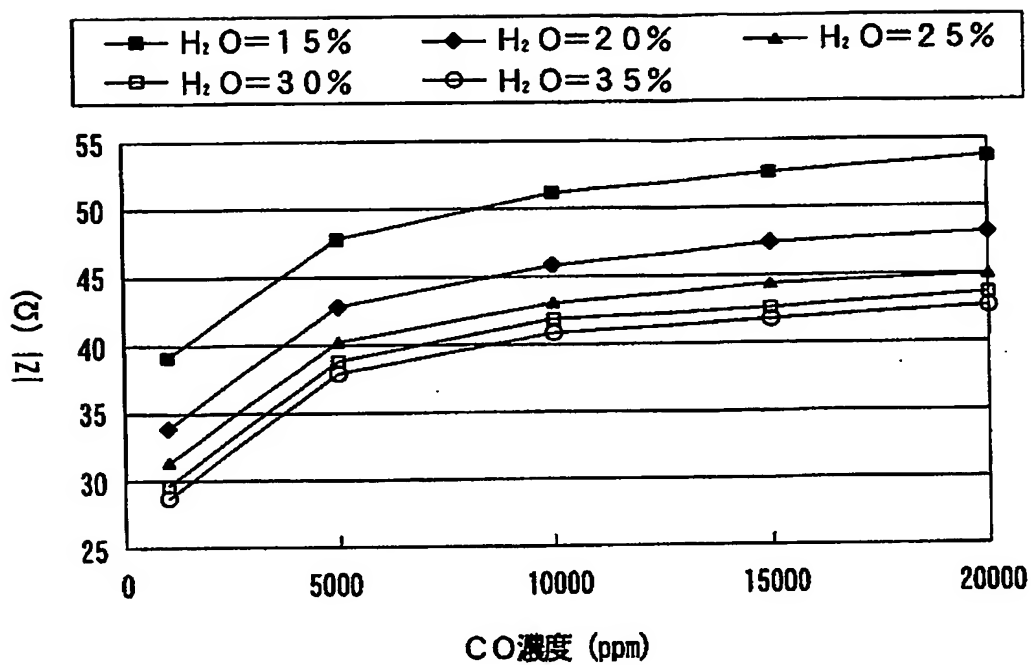
【図 9】



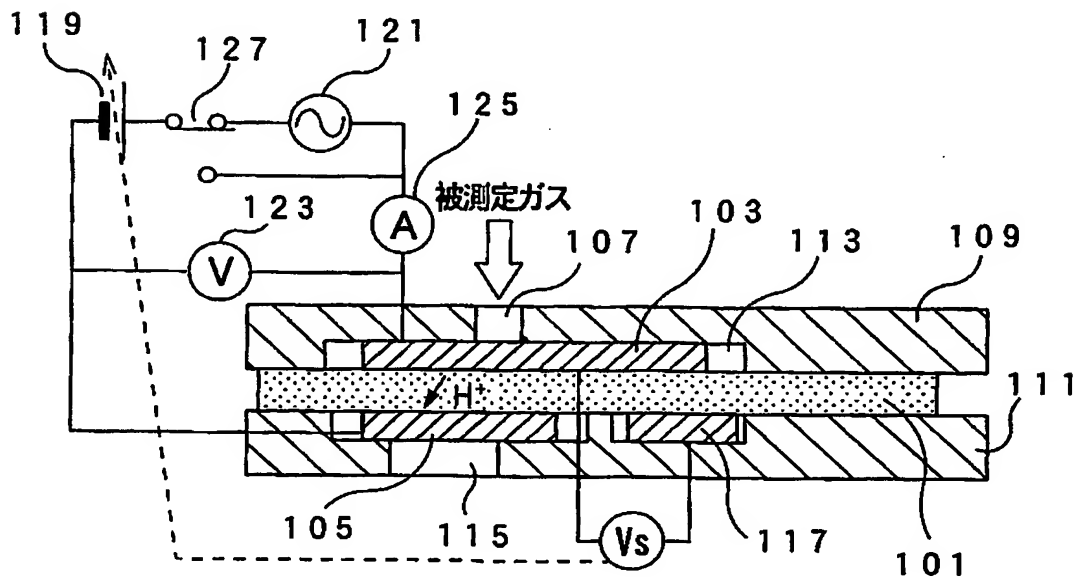
【図 10】



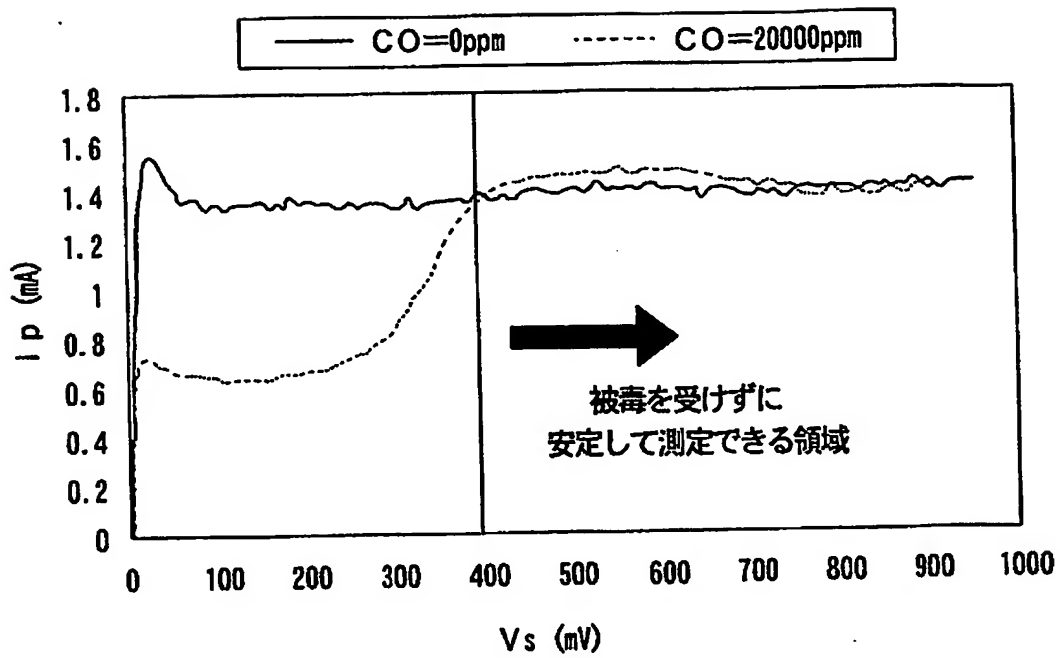
【図 11】



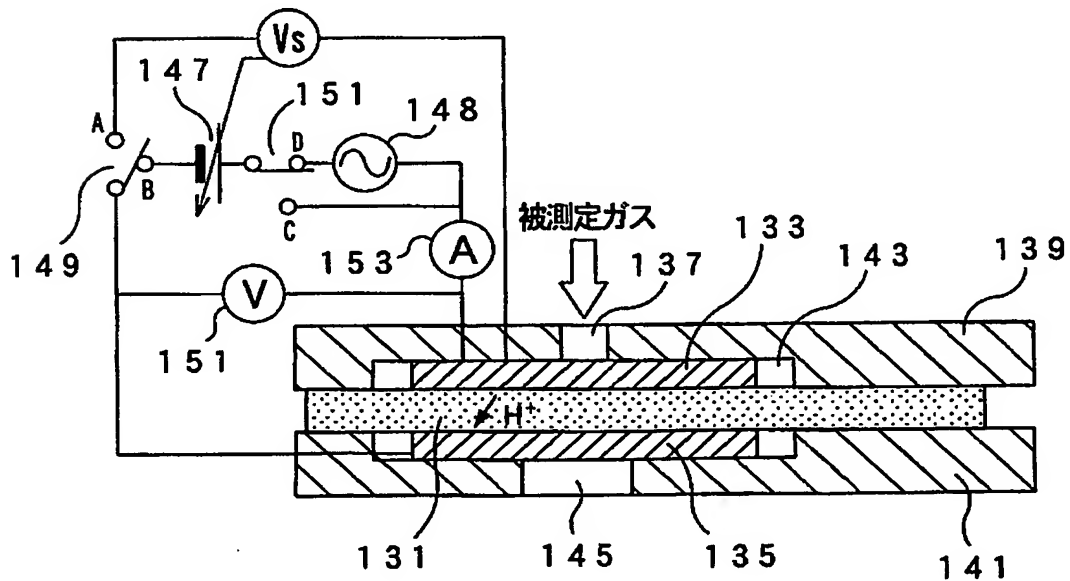
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ヒータ等の回復手段を有することなく、可逆的且つ連続的にCO濃度等のガス濃度を測定できるガスセンサを提供すること。

【解決手段】 ガスセンサは、プロトンを伝導するプロトン伝導層(1)と、被測定ガスの拡散を律速する拡散律速部(21)と、拡散律速部(21)を介して被測定ガス雰囲気と連通する測定室(15)と、測定室(15)内にてプロトン伝導層(1)に接するとともに触媒を含む第1電極(3)と、測定室(15)外にてプロトン伝導層(1)に接する第2電極(5)及び参照電極(7)とを備えている。そして、第1電極(3)と参照電極(7)との間の電位差 V_s が一定となるように第1電極(3)と第2電極(5)との間に印加される電圧 V_p に基づいて、被測定ガス中の触媒毒ガス(CO)の濃度を求める。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-380795
受付番号	50201988579
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 1 月 8 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 14 番 18 号

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100082500

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区錦 2 丁目 9 番 27 号 名古屋

繊維ビル

【氏名又は名称】 足立 勉

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 8 0 7 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社